

## Method for forming film

Patent Number: EP0761841, B1  
 Publication date: 1997-03-12  
 Inventor(s): MAEDA KAZUO (JP); TOKUMASU N (JP); YUYAMA YOSHIKI (JP)  
 Applicant(s): CANON SALES CO INC (JP); SEMICONDUCTOR PROCESS LAB CO (JP)  
 Requested Patent: JP9064029  
 Application Number: EP19960112891 19960809  
 Priority Number(s): JP19950210896 19950818  
 IPC Classification: C23C16/40; C23C16/30; H01L21/00; C23C16/56  
 EC Classification: C23C16/40B; H01L21/316B2  
 Equivalents: DE69621723D, DE69621723T, JP3061255B2, KR262053, US5800877  
 Cited Documents: EP0517548; EP0654545; US5429995; EP0572704

### Abstract

According to a method for forming a film based on a thermal CVD method, a fluorine-containing silicon oxide film is formed on a substrate (6) by virtue of thermal reaction of mixed gas under the condition where the substrate (6) is being heated. The mixed gas including organic silane having Si-F bond, organic silane having no Si-F bond, and ozone-

containing gas.



Data supplied from the esp@cenet database - I2

## Description

### BACKGROUND OF THE INVENTION

#### 1. Field of the Invention

The present invention relates to a film forming method and, more particularly, a film forming method for forming a fluorine containing silicon oxide film in terms of a thermal CVD method.

#### 2. Description of the Prior Art

In the prior art, most of interlayer insulating layer used for semiconductor devices are formed of SiO<sub>2</sub> film or SiO<sub>2</sub>-based film. Such SiO<sub>2</sub>-based insulating film is of a relative dielectric constant of about 4.0 (measuring frequency of 1 MHz). According to the above explanation, a capacitance C between upper and lower conductors sandwiching an interlayer layer, and between adjacent conductive layers putting the interlayer insulating film therebetween might be determined. In other words,

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A/t$$

Where

$\epsilon_0$ : dielectric constant in vacuum (=1),

$\epsilon_r$ : relative dielectric constant of interlayer insulating film,

A: overlapping area of upper and lower interconnection layers or opposing area between adjacent interconnection layers for convenience sake of calculation (However, it has to be actually taken account that contribution of areas between the interconnection layers other than the overlapping area, otherwise contribution of areas other than the opposing area between the interconnection layers), and

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-64029

(43) 公開日 平成9年(1997)3月7日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L	21/316		H 0 1 L 21/316	X
	21/31		21/31	B

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-210896

(22) 出願日 平成7年(1995)8月18日

(71) 出願人 390002761

キヤノン販売株式会社  
東京都港区三田3丁目11番28号

(71) 出願人 391007873

株式会社半導体プロセス研究所  
東京都港区港南2-13-29

(72) 発明者 前田 和夫

東京都港区港南2-13-29 株式会社半導体プロセス研究所内

(72) 発明者 徳増 徳

東京都港区港南2-13-29 株式会社半導体プロセス研究所内

(74) 代理人 弁理士 岡本 啓三

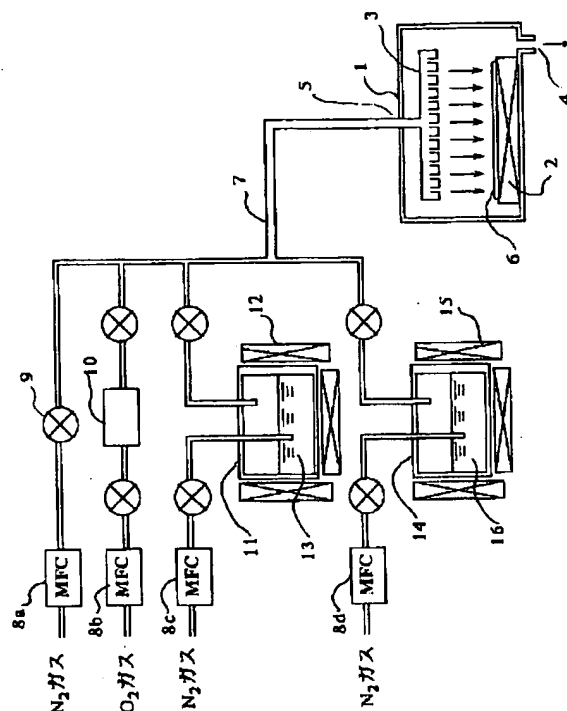
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成膜方法

(57) 【要約】

【課題】熱CVD法によるフッ素含有シリコン酸化膜の成膜方法に関し、カバレッジに優れ、比誘電率が小さく、膜質の安定なフッ素含有シリコン酸化膜を形成する。

【解決手段】基板6を加熱した状態でSi-F結合を有する有機シランとSi-F結合を有しない有機シランと酸化性ガスとを含む混合ガスを反応させて基板6上にフッ素含有シリコン酸化膜を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板を加熱した状態でSi-F結合を有する有機シランとSi-F結合を有しない有機シランと酸化性ガスとを含む混合ガスを反応させて前記基板上にフッ素含有シリコン酸化膜を形成することを特徴とする成膜方法。

【請求項2】 基板を加熱した状態でSi-F結合を有する有機シランとSi-F結合を有しない有機シランと酸化性ガスを含む混合ガスを反応させて前記基板上にフッ素含有シリコン酸化膜を形成する工程と、前記基板を加熱した状態で少なくとも酸素又は窒素のいずれかを含むプラズマに前記フッ素含有シリコン酸化膜を曝す工程とを有することを特徴とする成膜方法。

【請求項3】 前記フッ素含有シリコン酸化膜の形成方法は、常圧CVD法であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の成膜方法。

【請求項4】 前記Si-F結合を有する有機シランは、フルオロアルコキシシラン( $\text{SiF}_n(\text{OR})_{4-n}$ ,  $n=1\sim3$ , Rはアルキル基, アリール基又はその誘導体), フルオロアルキルシラン( $\text{SiF}_n\text{R}_{4-n}$ ,  $n=1\sim3$ , Rはアルキル基, アリール基又はその誘導体), 鎖状フルオロシロキサン( $\text{R}_n\text{F}_{3-n}\text{SiO}(\text{R}_k\text{F}_{2-k}\text{SiO})_m\text{SiF}_{3-n}\text{R}_n$ ,  $n=1, 2$ ,  $k=0\sim2$ ,  $m\geq 0$ , Rはアルキル基, アリール基又はその誘導体)又は環状フルオロシロキサン( $(\text{R}_k\text{F}_{2-k}\text{SiO})_m$ ,  $k=1$ ,  $m\geq 2$ , Rはアルキル基, アリール基又はその誘導体)のうちいずれかであることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項5】 前記Si-F結合を有しない有機シランは、アルコキシシラン( $\text{SiH}_n(\text{OR})_{4-n}$ ,  $n=1\sim3$ , Rはアルキル基, アリール基又はその誘導体), アルキルシラン( $\text{SiH}_n\text{R}_{4-n}$ ,  $n=1\sim3$ , Rはアルキル基, アリール基又はその誘導体), 鎖状シロキサン( $\text{R}_n\text{H}_{3-n}\text{SiO}(\text{R}_k\text{H}_{2-k}\text{SiO})_m\text{SiH}_{3-n}\text{R}_n$ ,  $n=1, 2$ ,  $k=0\sim2$ ,  $m\geq 0$ , Rはアルキル基, アリール基又はその誘導体)又は環状シロキサン( $(\text{R}_k\text{H}_{2-k}\text{SiO})_m$ ,  $k=1$ ,  $m\geq 2$ , Rはアルキル基, アリール基又はその誘導体)のうちいずれかであることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項6】 前記酸化性ガスはオゾン( $\text{O}_3$ )を含有する酸素( $\text{O}_2$ )であることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項7】 前記酸素又は窒素のいずれかを含むプラズマは、 $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  又は $\text{N}_2\text{O}$ のプラズマであることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の成膜方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、成膜方法に関し、より詳しくは、熱CVD法によるフッ素含有シリコン酸

化膜の成膜方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体デバイスに用いられている層間絶縁膜は殆ど $\text{SiO}_2$ 又はこれをベースとしたものである。この $\text{SiO}_2$ 系の絶縁膜はおおよそ4.0(測定周波数1MHz)の比誘電率を有し、それによって層間絶縁膜を挟む上下の導電体層間の容量及び層間絶縁膜を挟む隣接する導電体層間の容量Cが決められる。即ち、

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot A / t$$

但し、 $\epsilon_0$  : 真空中の誘電率 (= 1)

$\epsilon$  : 層間絶縁膜の比誘電率

A : 計算の都合上、上下の配線層の重なり面積又は隣接する配線層の対向面積とするが、実際には上記重なり領域以外の領域の配線層間の寄与、或いは対向領域以外の領域の配線層間の寄与も考える必要がある。

【0003】t : 上下の配線層間の層間絶縁膜の膜厚又は層間絶縁膜を挟む隣接する配線層間のスペース

このような寄生容量はどのような半導体デバイスにも必ず存在するが、その値が大きい場合、配線層間のクロストークの発生や信号伝播時間の遅れを生じさせる。特に、半導体装置を高密度化するため、多層配線構造が用いられた場合には、配線層間の重なりや対向領域が増えるため、寄生容量が増加する。また、パターンの寸法が微細化された場合には、隣接する配線層間のスペースが狭くなるため、隣接する配線層間のスペースは上下の配線層間のスペースよりも小さくなる場合がある。このため、寄生容量が増加する。従って、デバイス特性に与える影響は無視できない。

【0004】寄生容量を低減するアプローチの一つとして、層間絶縁膜の比誘電率( $\epsilon$ )を低くするアプローチがあり、現在、以下の対策が採られている。

(1) 有機樹脂膜を使用する。 $\epsilon=3.0$ 以下のものが報告されている。

(2) テフロン系の絶縁膜を使用する。 $\epsilon=3.0$ 以下のものが報告されている。

【0005】(3) SiBN膜又はSiBN膜を使用する。スパッタにより形成する例が報告されている。 $\epsilon=3.5$ 程度のものが報告されている。

(4) Si-F結合を有する $\text{SiO}_2$ 膜又はFを含む $\text{SiO}_2$ 膜を使用する。

しかしながら、(1)及び(2)の場合は $\text{SiO}_2$ とは全く異なる物質からなる絶縁膜であり、膜としての信頼性や安定性が十分ではなく、またデバイスに適用するための評価が進んでおらず、実用性が疑わしい。

【0006】また、(3)の場合は吸湿性が高く、半導体装置への適用には適していない。また、SiBNソース(SiBN結合を有する有機化合物、例えばトリストリメチルシリルボレート)をオゾンと反応させてBSG膜を形成する方法であり、研究開発途上にある。更に、(4)のフッ素(F)含有シリコン酸化膜は、様々な方法で形

成され、比誘電率( $\epsilon$ )の値として、3.4~3.6程度が得られる技術として開発・検討がなされている。いずれにしても、安定なフッ素含有シリコン酸化膜を形成することが重要である。

【0007】フッ素含有シリコン酸化膜の成膜方法として、従来以下に示すような例がある。

①フルオロトリエトキシシラン( $\text{SiF}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ )の加水分解

②トリエトキシシラン(TEOS)と $\text{C}_2\text{F}_6$ と酸素( $\text{O}_2$ )を用いたプラズマCVD法

③ $\text{SiF}_4$ と酸素( $\text{O}_2$ )を用いたプラズマCVD法又はECRプラズマCVD法

④ $\text{SiF}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ と酸素( $\text{O}_2$ )を用いたプラズマCVD法

①を除き、いずれもプラズマCVD法による成膜方法である。これらの方法により、 $\epsilon=3.4\sim 3.6$ 程度の値が得られている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、いずれも水分を吸収しやすく、それによって膜の比誘電率は上昇してしまう。即ち、耐水性が劣っている。特に、プラズマCVD法では、ステップカバレッジが悪く、微細なスペースへの埋め込みに不相当である。種々のプラズマCVD法のうちECRプラズマCVD法は、最も安定しているが、装置が大がかりで、量産にも不向きである。更に、 $\text{SiF}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ はソース材料としてもとと $\text{Si}-\text{F}$ 結合を有しているが、プラズマ中でその結合をそのまま保持することは難しく、フッ素濃度を制御してフッ素を適正に含有させたシリコン酸化膜を得ることが困難である。

【0009】本発明は、係る従来例の問題点に鑑みて創作されたものであり、カバレッジに優れ、比誘電率が小さく、膜質の安定なフッ素含有シリコン酸化膜を形成することが可能な成膜方法の提供を目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題は、第1に、基板を加熱した状態で $\text{Si}-\text{F}$ 結合を有する有機シランと $\text{Si}-\text{F}$ 結合を有しない有機シランと酸化性ガスとを含む混合ガスを反応させて前記基板上にフッ素含有シリコン酸化膜を形成することを特徴とする成膜方法によって達成され、第2に、基板を加熱した状態で $\text{Si}-\text{F}$ 結合を有する有機シランと $\text{Si}-\text{F}$ 結合を有しない有機シランと酸化性ガスを含む混合ガスを反応させて前記基板上にフッ素含有シリコン酸化膜を形成する工程と、前記基板を加熱した状態で少なくとも酸素又は窒素のいずれかを含むプラズマに前記フッ素含有シリコン酸化膜を曝す工程とを有することを特徴とする成膜方法によって達成され、第3に、前記フッ素含有シリコン酸化膜の形成方法は、常圧CVD法であることを特徴とする第1又は第

2の発明に記載の成膜方法によって達成され、第4に、前記 $\text{Si}-\text{F}$ 結合を有する有機シランは、フルオロアルコキシシラン( $\text{SiF}_n(\text{OR})_{4-n}$ ,  $n=1\sim 3$ , Rはアルキル基, アリール基又はその誘導体), フルオロアルキルシラン( $\text{SiF}_n\text{R}_{4-n}$ ,  $n=1\sim 3$ , Rはアルキル基, アリール基又はその誘導体), 鎖状フルオロシロキサン( $\text{R}_n\text{F}_{3-n}\text{SiO}(\text{R}_k\text{F}_{2-k}\text{SiO})_m\text{SiF}_{3-n}\text{R}_n$ ,  $n=1, 2, k=0\sim 2, m\geq 0$ , Rはアルキル基, アリール基又はその誘導体)又は環状フルオロシロキサン( $(\text{R}_k\text{F}_{2-k}\text{SiO})_m$ ,  $k=1, m\geq 2$ , Rはアルキル基, アリール基又はその誘導体)のうちいずれかであることを特徴とする第1乃至第3の発明のいずれかに記載の成膜方法によって達成され、第5に、前記 $\text{Si}-\text{F}$ 結合を有しない有機シランは、アルコキシシラン( $\text{SiH}_n(\text{OR})_{4-n}$ ,  $n=1\sim 3$ , Rはアルキル基, アリール基又はその誘導体), アルキルシラン( $\text{SiH}_n\text{R}_{4-n}$ ,  $n=1\sim 3$ , Rはアルキル基, アリール基又はその誘導体), 鎖状シロキサン( $\text{R}_n\text{H}_{3-n}\text{SiO}(\text{R}_k\text{H}_{2-k}\text{SiO})_m\text{SiH}_{3-n}\text{R}_n$ ,  $n=1, 2, k=0\sim 2, m\geq 0$ , Rはアルキル基, アリール基又はその誘導体)又は環状シロキサン( $(\text{R}_k\text{H}_{2-k}\text{SiO})_m$ ,  $k=1, m\geq 2$ , Rはアルキル基, アリール基又はその誘導体)のうちいずれかであることを特徴とする第1乃至第4の発明のいずれかに記載の成膜方法によって達成され、第6に、前記酸化性ガスはオゾン( $\text{O}_3$ )を含有する酸素( $\text{O}_2$ )であることを特徴とする第1乃至第5の発明のいずれかに記載の成膜方法によって達成され、第7に、前記酸素又は窒素のいずれかを含むプラズマは、 $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ 又は $\text{N}_2\text{O}$ のプラズマであることを特徴とする第1乃至第6の発明のいずれかに記載の成膜方法によって達成される。

【0011】本願発明者は、ソースとして $\text{Si}-\text{F}$ 結合を有する有機シランを用いた。このソースガスは極めて分解し易く、常温で加水分解や酸化反応を起こしてしまう。そのような分解を抑制するため、 $\text{Si}-\text{F}$ 結合を有しない有機シランを適量加えることが必要となる。そして、基板を加熱した状態で、これらのソースガスとオゾンとを反応させてフッ素含有シリコン酸化膜を形成した。このとき、適正な成長レートや良質な膜を得るために、基板温度は $300\sim 400^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0012】このようにして作成されるフッ素含有シリコン酸化膜はフッ素の含有量により比誘電率を制御でき、一般にフッ素含有量を高くするほど比誘電率を低くすることができる。また、熱CVD法により成膜されるので、フッ素含有シリコン酸化膜のステップカバレッジは良好であった。更に、上記のフッ素含有シリコン酸化膜を酸素又は窒素のプラズマに曝す改質処理により、膜中の水分が除去されて、比誘電率を一層低くすることができた。また、プラズマ処理により膜が緻密化して耐水性が向上し、比誘電率の経時的な変動を抑制して低い比誘電率を維持することができた。

## 【0013】

【発明の実施の形態】まず、第1の形態に係るフッ素含有シリコン酸化膜を形成するための成膜装置について図1を参照しながら説明する。図1は反応ガスの供給部と成膜部とを示す熱CVD装置の構成図である。図1に示すように、成膜チャンバ1内にヒータが内蔵されたウエハ載置台2とガス放出具3が備えられている。成膜チャンバ1は排気口4とガス導入口5を有し、ガス導入口5から配管7により反応ガスを成膜チャンバ1内に導入するとともに、排気口4から排気して不要な反応ガスを成膜チャンバ1の外に排出する。

【0014】また、配管7には反応ガスの供給部から混合された反応ガスが送られる。反応ガスの供給部には使用するガスに対応して複数の分岐配管が備えられ、各ソースに接続されている。第1の形態では窒素ガスを送る第1の分岐配管と、オゾン( $O_3$ )含有酸素ガスを送る第2の分岐配管と、Si-F結合を有する有機シラン、例えばフルオロトリエトキシシラン(F-TES)を供給する第3の分岐配管と、Si-F結合を有しない有機シラン、例えばテトラエトキシシラン(TEOS)を供給する第4の分岐配管とからなる。

【0015】第1の分岐配管には窒素ガスの導入口と流量調整具(MFC)8aとガスの流れを遮断/導通させるバルブ9が介在している。第2の分岐配管には酸素ガスの導入口と流量調整具(MFC)8aとオゾン生成装置10とガスの流れを遮断/導通させる開閉バルブ9が介在している。オゾン生成装置10により酸素ガス( $O_2$ )の適量をオゾンに変え、酸素中のオゾン濃度を調整する。

【0016】第3の分岐配管には、キャリアガス(窒素ガス)導入口とF-TES溶液13を入れた容器11とF-TES溶液13を加熱するヒータ12が設けられている。キャリアガス(窒素ガス)のバブリングによりF-TESを含む窒素ガスが配管7に供給される。第4の分岐配管には、キャリアガス(窒素ガス)導入口とTEOS溶液16を入れた容器14とTEOS溶液16を加熱するヒータ15が設けられている。キャリアガス(窒素ガス)のバブリングによりTEOSを含む窒素ガスが配管7に供給される。

【0017】次に、第1の形態に係る、常圧CVD法によるフッ素含有シリコン酸化膜の形成方法について図1を参照しながら説明する。まず、成膜チャンバ1内のウエハ載置台2にウエハ6を載せ、加熱する。実験のため、ウエハ6の温度は100~350℃の範囲で成膜毎に変化させる。次いで、F-TES溶液13を加熱し、温度40℃に保持するとともに、TEOS溶液16を加熱し、温度65℃に保持する。

【0018】次いで、全ての分岐配管の開閉バルブ9を開ける。続いて、第1の分岐配管に流量18SLMの窒素ガスを配管7に送り、第2の分岐配管からオゾンを

2.4%含む流量7.5SLMの酸素ガスを配管7に送り、第3の分岐配管からF-TESを含む窒素ガスを配管7に送り、第4の分岐配管からTEOSを含む流量2.0SLMの窒素ガスを配管7に送る。これらのガスは混合されて成膜チャンバ1に送られる。実験のため、F-TESを含む窒素ガスの流量を0.5~3.0SLMの範囲で変化させた。

【0019】成膜チャンバ1内のガス放出具3からウエハ6上に混合ガスが放出され、成膜が始まる。この状態を所定時間保持することにより、ウエハ上に所定の膜厚のフッ素含有シリコン酸化膜が形成される。図3に成膜温度に対する成長レートの相関関係を示す。縦軸は線形目盛りで表した成長レート( $\text{\AA}/\text{min}$ )を示し、横軸は線形目盛りで表した成膜温度( $^{\circ}\text{C}$ )を示す。F-TES流量を2.0SLM一定とした。図3に示すように、凡そ250℃で成長レートは最大となり、約2500 $\text{\AA}/\text{min}$ となった。

【0020】図5に、形成されたフッ素含有シリコン酸化膜の屈折率と成膜温度との相関関係を示す。縦軸は線形目盛りで表した屈折率を示し、横軸は線形目盛りで表した成膜温度( $^{\circ}\text{C}$ )を示す。F-TES流量を2.0SLM一定とした。図5に示すように、成膜温度180℃で約1.385であり、成膜温度の上昇とともに屈折率は単調に増加し、基板温度350℃で約1.425となった。このことから成膜温度が高くなるほどフッ素が膜中に取り込まれ難くなることが分かる。即ち、比誘電率は成膜温度が低くなるほど小さくなる。

【0021】また、図4にF-TES流量と成長レートの相関関係を示す。縦軸は線形目盛りで表した成長レート( $\text{\AA}/\text{min}$ )を示し、横軸は線形目盛りで表したF-TES流量(SLM)を示す。基板温度を280℃一定とした。図4に示すように、F-TES流量とともに成長レートは単調に増大し、F-TES流量3.0SLMで成長レートは約2300 $\text{\AA}/\text{min}$ となった。

【0022】図6に、形成されたフッ素含有シリコン酸化膜の屈折率とF-TES流量との相関関係を示す。縦軸は線形目盛りで表した屈折率を示し、横軸は線形目盛りで表したF-TES流量(SLM)を示す。基板温度を280℃一定とした。図6に示すように、F-TES流量0.5SLMで約1.42であり、F-TES流量の増大とともに屈折率は漸次減少し、F-TES流量3.0SLMで約1.36となった。このことからF-TES流量が増大するほどフッ素が膜中に取り込まれ易くなることが分かる。即ち、比誘電率はF-TES流量が増大するほど小さくなる。

【0023】このようにして作成されるフッ素含有シリコン酸化膜はフッ素の含有量により比誘電率を制御でき、一般にフッ素含有量を高くするほど比誘電率を低くすることができる。また、熱CVD法により成膜されるので、フッ素含有シリコン酸化膜のステップカバレッジ

は良好であった。間隔0.25ミクロンメートルのアスペクト比の高い溝を埋めることができた。

【0024】次に、成膜後にプラズマ処理装置によりプラズマ処理を行う。成膜後のウエハ6をプラズマ処理装置のウエハ載置台18に載せる。続いて、ウエハ6を加熱し、370℃に保持する。

【0025】次いで、チャンバ17内を排気して減圧する。所定の圧力に達してから、ガス導入口20からチャンバ17内にガスを導入する。なお、実験のため、導入されるガスとして酸素( $O_2$ )及び窒素( $N_2$ )をそれぞれ用いて効果を比較した。次に、電源22により上部電極19に周波数13.56MHzの電力400Wを印加するとともに、電源23により下部電極18に周波数100kHzの電力400Wを印加する。これにより、ガスがプラズマ化するとともに、ウエハ6が負にバイアスされて、ウエハ6上のフッ素含有シリコン酸化膜がプラズマ24の照射を受ける。約300秒後、プラズマ照射を止め、ウエハをチャンバ17から取り出す。

【0026】次に、プラズマ照射後の赤外吸収特性を測定した結果について図7に示す。縦軸に任意単位の吸収強度を示し、横軸に線形目盛りで表した波数( $cm^{-1}$ )を示す。成膜直後、プラズマ照射時間180秒、300秒の3種類について測定結果を比較した。図に示すように、成膜直後にSi-OHを示すピークが存在しているが、プラズマ照射を行うことにより、Si-OHを示すピークが小さくなり、照射時間300秒で完全に消失した。このことは成膜直後にフッ素含有シリコン酸化膜中に含まれる水分がプラズマ照射により除去されたことが分かる。また、プラズマ処理により膜が緻密化して耐水性が向上するため、比誘電率の経時的な変動を抑制して低い比誘電率を維持することができる。

【0027】次に、プラズマ照射による改質効果を表1に示す。ここでは、フッ素を含有しない有機シランとして、トリエトキシシラン(TES)を用いている。

【0028】

【表1】

ソース混合比 (F-TES/TES)	成膜温度 (°C)	上部電極 (13.56MHz)	下部電極 (100kHz)	処理条件 (プラズマ照射)	比誘電率 ( $\epsilon$ , 1MHz)	屈折率 (n)
1:1	350	400W	400W	$O_2$	3.5~3.7	1.414
1:1	300	400W	400W	$O_2$	3.8~3.9	1.419
2:1	300	400W	400W	$O_2$	3.2~3.4	1.420
2:1	350	プラズマ照射なし			>4	1.429
2:1	300	プラズマ照射なし			>4	1.420
1:1	350	400W	400W	$N_2$	3.8~4.1	1.421
1:1	300	400W	400W	$N_2$	3.6~4.0	1.433

(注) TESはトリエトキシシラン( $SiH(OC_2H_5)_3$ )のことである。

【0029】表1に示すように、プラズマ処理のフッ素を含む有機シランとフッ素を含まない有機シランの混合比を高めることにより、 $\epsilon$ は低下し、3.2~3.4程度を示した。プラズマ照射しないものは比誘電率が大きい。また、上記のプラズマ処理により、処理ガスとして酸素ガスを用いたものの方が窒素ガスを用いたものよりも比誘電率を低下させるのにより効果があった。

【0030】以上より、成膜後にプラズマ照射処理を行うことにより、比誘電率をより低下させることができ、フッ素を含有させた効果を一層高めることができることがわかった。なお、実施例では、Si-F結合を有する有機シランとして、フルオロアルコキシシランのフルオロトリエトキシシラン(F-TES)を用いているが、他のフルオロアルコキシシラン( $SiF_n(OR)_{4-n}$ ,  $n=1\sim3$ , Rはアルキル基、アリール基又はその誘導体)や、フルオロアルキルシラン( $SiF_nR_{4-n}$ ,  $n=1\sim3$ , Rはアルキル基、アリール基又はその誘導体)、鎖状フルオロシロキサン( $R_nF_{3-n}SiO(R_kF_{2-k}SiO)_mSi$

$F_{3-n}R_n$ ,  $n=1, 2$ ,  $k=0\sim2$ ,  $m\geq0$ , Rはアルキル基、アリール基又はその誘導体)又は環状フルオロシロキサン( $(R_kF_{2-k}SiO)_m$ ,  $k=1$ ,  $m\geq2$ , Rはアルキル基、アリール基又はその誘導体)を用いてもよい。

【0031】更に、Si-F結合を有しない有機シランとして、アルコキシシランのTEOSやTESを用いているが、他のアルコキシシラン( $SiH_n(OR)_{4-n}$ ,  $n=1\sim3$ , Rはアルキル基、アリール基又はその誘導体)、アルキルシラン( $SiH_nR_{4-n}$ ,  $n=1\sim3$ , Rはアルキル基、アリール基又はその誘導体)、鎖状シロキサン( $R_nH_{3-n}SiO(R_kH_{2-k}SiO)_mSiH_{3-n}R_n$ ,  $n=1, 2$ ,  $k=0\sim2$ ,  $m\geq0$ , Rはアルキル基、アリール基又はその誘導体)又は環状シロキサン( $(R_kH_{2-k}SiO)_m$ ,  $k=1$ ,  $m\geq2$ , Rはアルキル基、アリール基又はその誘導体)を用いてもよい。

【0032】またプラズマ処理温度を摂氏370度に行っているが、これに限るものではなく、反応の促進の程度

に応じて変えてもよい。

### 【0033】

【発明の効果】以上のように、本発明の成膜方法によれば、ソースとしてSi-F結合を有する有機シランを用いて熱CVD法によりフッ素含有シリコン酸化膜を形成している。このようにして作成されるフッ素含有シリコン酸化膜はフッ素の含有量により比誘電率を制御でき、フッ素含有量を高くするほど比誘電率を低くすることができる。また、熱CVD法により成膜されるので、フッ素含有シリコン酸化膜のステップカバレッジは良好である。

【0034】更に、上記のフッ素含有シリコン酸化膜を酸素又は窒素のプラズマに曝す改質処理を行うことにより、膜中の水分が除去され、プラズマ処理により膜が緻密化して耐水性が向上する。これにより、比誘電率を一層低くすることができるとともに、比誘電率の経時的な変動を抑制して低い比誘電率を維持することができる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態に係るフッ素含有シリコン酸化膜を形成する成膜装置の構成図である。

【図2】本発明の実施の形態に係るフッ素含有シリコン酸化膜のプラズマ処理に用いられるプラズマ処理装置について示す断面図である。

【図3】本発明の実施の形態に係る成膜方法によるフッ素含有シリコン酸化膜の成長レートと成膜温度との関係を示す特性図である。

【図4】本発明の実施の形態に係る成膜方法によるフッ素含有シリコン酸化膜の成長レートとF-TES流量との関係を示す特性図である。

【図5】本発明の実施の形態に係る成膜方法により形成されたフッ素含有シリコン酸化膜の屈折率と成膜温度との関係を示す特性図である。

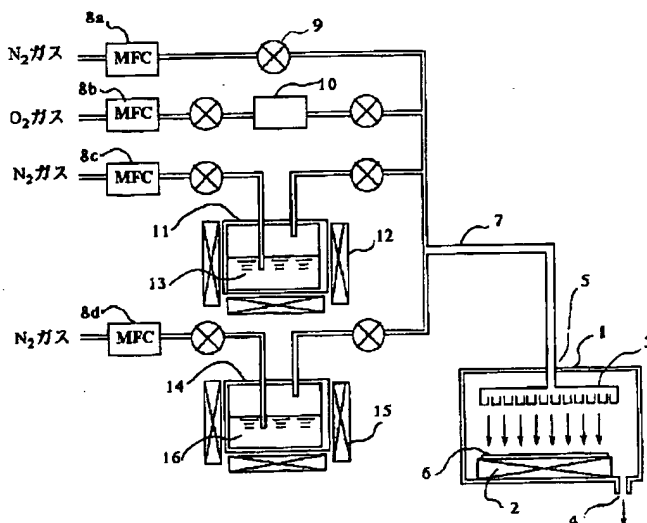
【図6】本発明の実施の形態に係る成膜方法により形成されたフッ素含有シリコン酸化膜の屈折率とF-TES流量との関係を示す特性図である。

【図7】本発明の実施の形態に係る成膜方法により形成されたフッ素含有シリコン酸化膜のプラズマ照射処理後の赤外吸収結果を示す特性図である。

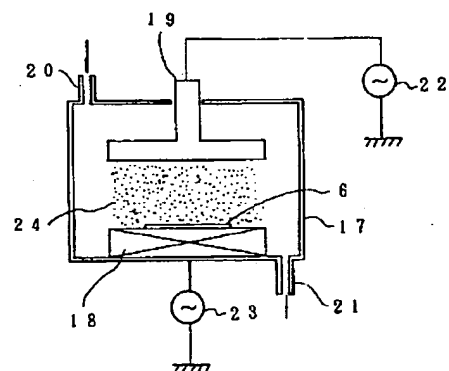
### 【符号の説明】

- 1 成膜チャンバ、
- 2, 18 ウエハ載置台、
- 3 ガス放出口、
- 4, 21 排気口、
- 5, 20 ガス導入口、
- 6 ウエハ、
- 7 配管、
- 8a~8d 流量調節具、
- 9 開閉バルブ、
- 10 オゾン生成装置、
- 11, 14 容器、
- 12, 15 ヒータ、
- 13 F-TES溶液、
- 16 TEOS溶液、
- 17 チャンバ、
- 19 上部電極、
- 22, 23 電源、
- 24 プラズマ。

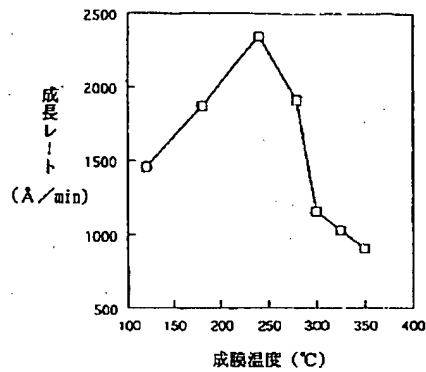
【図1】



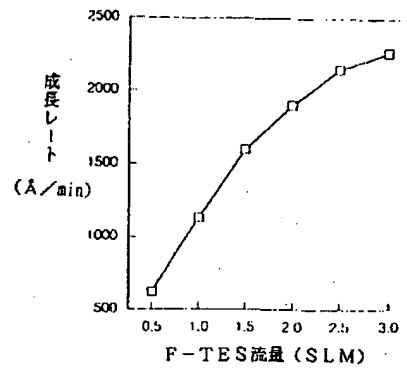
【図2】



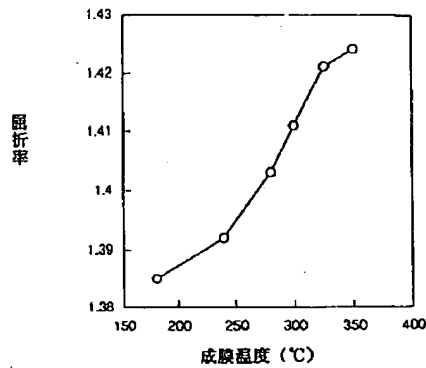
【図3】



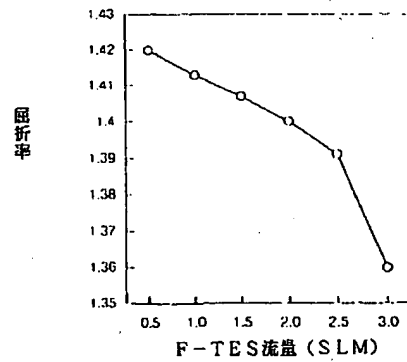
【図4】



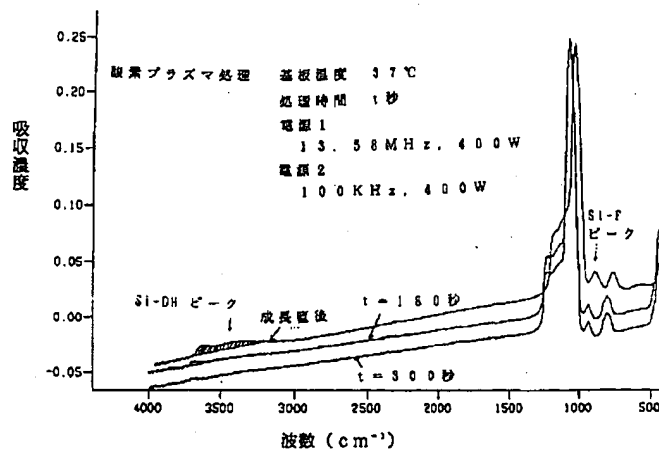
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 湯山 芳章  
東京都港区港南2-13-29 株式会社半導  
体プロセス研究所内